

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C14C 9/00 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/17130 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. September 1993 (02.09.93) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00354 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1993 (15.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 05 839.2 26. Februar 1992 (26.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch- Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIRKHOFFER, Hermann [DE/DE]; Berner Weg 26, D-6700 Ludwigshafen (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-6700 Ludwigshafen (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-6720 Speyer (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE). GREIF, Norbert [DE/DE]; Im Woogtal 3, D-6719 Bobenheim (DE). OP- PENLAENDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE). | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELL- SCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigsha- fen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. | |
| (54) Title: USE OF REACTION PRODUCTS OF HOMO- OR COPOLYMERISATES BASED ON MONOETHYLENI- CALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES WITH AMINES OR ALCOHOLS FOR STUFFING AND FILLING LEATHERS AND FUR PELTS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON UMSETZUNGSPRODUKTEN VON HOMO- ODER COPOLYMERISATEN AUF BASIS MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTER DICARBONSÄUREANHYDRIDE MIT AMI- NEN ODER ALKOHOLEN ZUM FETTEN UND FÜLLEN VON LEDER UND PELZFELLEN | | | |
| <div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div> | | | |
| (57) Abstract Use of homo- or copolymerisates based on monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid anhydrides which can be ob- tained through the radically initiated polymerisation of a) 30 - 100 mol.% of one or more monoethylenically unsaturated dicar- boxylic acid anhydrides with 4-10 C atoms; b) 0 - 70 mol.% of one or more vinyl aromatics of general formula (I) wherein R ¹ , R ² and R ³ represent hydrogen, methyl or ethyl and k has a value of 1 or 2; c) 0 - 70 mol.% of one or more vinyl esters of C ₁ -C ₈ carboxylic acids; d) 0 - 50 mol.% of one or more C ₂ -C ₆ olefines; and e) 0 - 30 mol.% of one or more monoethylenically un- saturated C ₃ -C ₅ carboxylic acids; B) amines or alcohols or mixtures of such amines and alcohols for stuffing and fulling leathers and fur pelts. | | | |
| (57) Zusammenfassung Verwendung von Umsetzungsprodukten von A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von a) 30 bis 100-mol.-% eines oder mehrerer mo- noethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen, b) 0 bis 70 mol.-% eines oder mehrerer Vinylaroma- ten der allgemeinen Formel (I), in der R ¹ , R ² und R ³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet, c) 0 bis 70 mol.-% eines oder mehrerer Vinylester von C ₁ - bis C ₈ -Carbonsäuren, d) 0 bis 50 mol.-% eines oder mehrerer C ₂ - bis C ₆ -Olefine und e) 0 bis 30 mol.-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C ₃ - bis C ₅ -Carbonsäuren, B) Aminen oder Alkoholen oder Mischungen aus Aminen und Alkoholen zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen. | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BJ | Benin | IE | Irland | PT | Portugal |
| BR | Brasilien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SK | Slowakische Republik |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SU | Sowjet Union |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CZ | Tschechische Republik | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | UA | Ukraine |
| DK | Dänemark | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| FI | Finnland | | | | |

Verwendung von Umsetzungsprodukten von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit Aminen oder Alkoholen zum Fetten und Füllen von Leder und
5 Pelzfellen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Umset-
10 zungsprodukten von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit bestimmten Aminen und Alkoholen zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen. Außerdem betrifft die Erfindung Lederbehandlungsmittel, die diese Umsetzungsprodukte enthalten.

15 Zur Steuerung der mechanischen Eigenschaften von Leder wie Weichheit, Biegsamkeit oder Geschmeidigkeit werden wäßrige Fettemulsionen (Licker) verwendet, die im allgemeinen auf petrochemisch erzeugten oder auf natürlichen Ölen und Fetten basieren. Diese
20 werden in der Regel durch Teilsulfierung oder mit Hilfe von Emulgatoren wasseremulgierbar gemacht. Unvollständige Flottenausziehungen, relativ leichte Extraktion durch Lösungsmittel oder Wasser, Auftreten von Migrationsphänomenen und unbefriedigende Echtheitsprofile stellen sich als Nachteile dieser Klasse von
25 Fettungsmitteln heraus.

Polymere Produkte beispielsweise auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäurederivaten und langkettigen Olefinen mit fettenden Eigenschaften für Leder und Pelzfelle sind bekannt und finden als
30 Hydrophobiermittel für Leder und Pelzfelle Anwendung.

So werden in der EP-A 412 389 Copolymerisate aus C₈- bis C₄₀-Monoolefinen und ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden beschrieben, die im Anschluß an ihre Herstellung durch
35 Solvolyse der Anhydridgruppen beispielsweise mit Basen wie Aminen oder partielle Veresterung der Anhydridgruppen mit Alkoholen und zumindest partielle Neutralisation der entstandenen Carboxylgruppen mit Basen in wäßrigem Medium zu wäßrigen Lösungen oder Dispersionen umgewandelt werden, welche als Hydrophobiermittel für
40 Leder und Pelzfelle empfohlen werden.

Derartige polymere Lederfettungsmittel zeigen zwar einen gewissen fettenden Effekt, der aber insbesondere für weiche Ledersorten noch nicht ganz befriedigend ist. In diesen Fällen muß ein zu-
45 sätzliches Fettungsmittel auf Basis eines nativen oder syntheti-

2

schen Lickers eingesetzt werden, welches sich in der Wirkung mit dem polymeren Fettungsmittel ergänzt.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes
5 Mittel zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde die Verwendung von Umsetzungsprodukten von

10

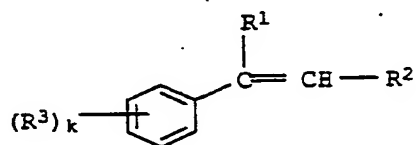
A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

15

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I

20



I

25

in der R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

30

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_8 -Carbonsäuren,

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C_2 - bis C_6 -Olefine und

35

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren,

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

40

B) Aminen der allgemeinen Formel $\text{R}^4\text{R}^5\text{NH}$, in der R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl und R^5 C_6 - bis C_{30} -Alkyl, C_6 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl bezeichnet, oder
45 Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{R}^6\text{-O-(C}_m\text{H}_{2m}\text{O)}_p\text{-(C}_n\text{H}_{2n}\text{O)}_q\text{-H}$, in der R^6 C_1 - bis C_{30} -Alkyl, C_2 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cy-

3

cloalkyl oder für den Fall $p+q > 0$ für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

5

zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen gefunden.

Als monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eignen sich vor allem Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid sowie Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid.

In der allgemeinen Formel I für die Vinylaromaten (b) steht der Rest R^1 vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl, die Reste R^2 und R^3 bezeichnen vorzugsweise Wasserstoff und k bedeutet vorzugsweise 1. Steht R^3 im Fall $k = 1$ für Methyl oder Ethyl, liegt eine ortho-, meta- oder vorzugsweise para-Substitution am Phenylkern vor. Steht R^3 im Fall $k = 2$ für Methyl oder Ethyl, ist das Substitutionsmuster am Phenylkern vorzugsweise 2,4.

Als Vinylaromaten (b) eignen sich insbesondere Styrol oder α -Methylstyrol oder eine Mischung hieraus.

Als Vinylester (c) kommen vor allem Vinylester von C_1 - bis C_4 -Carbonsäuren in Betracht, z.B. Vinylformiat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat oder insbesondere Vinylacetat. Auch Mischungen solcher Vinylester können eingesetzt werden.

Als C_2 - bis C_6 -Olefine (d) eignen sich vor allem geradkettige oder verzweigte Monoolefine, insbesondere α -Olefine, z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten oder 1-Hexen, weiterhin auch 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen oder 3-Hexen. Besonders bevorzugt wird Isobuten. Daneben können aber auch noch konjugierte Diene wie Butadien oder Isopren verwendet werden. Auch Mischungen der genannten Olefine können eingesetzt werden.

Als monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren (e) kommen vor allem C_3 - bis C_4 -Carbonsäuren in Betracht, z.B. Crotonsäure oder insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure.

Verwendung finden Homopolymerisate A aus einem Monomer (a), Copolymerisate A aus zwei oder mehreren Monomeren (a) und Copolymerisate A aus den Monomeren (a) bis (e), wobei das Copolymerisat jedoch mindestens 30 mol-% an monoethylenisch ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid (a) enthalten muß. So kann beispielsweise ein Copolymerisat aus 60 mol-% Styrol, 30 mol-% Maleinsäureanhydrid

4

und 10 mol-% Acrylsäure oder ein anderes Copolymerisat aus 50 mol-% Maleinsäureanhydrid, 25 mol-% Styrol und 25 mol-% Vinylacetat eingesetzt werden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Homopolymerisat aus einem monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eingesetzt.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus
- (a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und
- 15 (b) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten I eingesetzt.
- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus
- 25 (a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und
- (c) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren
- 30 eingesetzt.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus
- 35 (a) 50 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und
- 40 (d) 1 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine eingesetzt.

- Zur weiteren Modifizierung der Eigenschaften der Polymerisate A
- 45 können noch geringe Mengen weiterer mit den Monomeren (a) bis (e) copolymerisierbare Monomere, insbesondere monoethylenisch und mehrfach ethylenisch ungesättigter Verbindungen zum Einsatz ge-

5

langen. Dies sind beispielsweise Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und die entsprechenden Nitrile der bisher schon genannten Mono- und Dicarbonsäuren, N-Vinylamide wie z.B. N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-succinimid, N-Vinylphthalimid, N-Vinylloxazolon, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol sowie Alkylvinylether mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether oder Stearylvinylether, und C₈- bis C₃₀-Olefine, insbesondere C₁₀- bis C₂₀- α -Olefine, z.B. 1-Dodecen, 1-Hexadecen oder 1-Octadecen. Weiter sind geeignet Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat, sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole wie Pentaerythrit und Glucose. Außerdem sind geeignet Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose sowie Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen mit Molgewichten bis zu 3000. Diese zur Modifizierung der Polymerisate A einsetzbaren Monomeren werden der Monomerenmischung aus (a) bis (e) in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, zugesetzt.

Die Polymerisate A können nach hierfür üblichen Methoden der radikalischen Polymerisation hergestellt werden. Dabei können insbesondere die Techniken der Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation angewandt werden. Als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel für die Polymerisation können beispielsweise organische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin eingesetzt werden. Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck. Als radikalische Initiatorsysteme eignen sich alle, die unter den gewünschten Polymerisationsbedingungen Radikale bilden, beispielsweise Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat oder tert.-Butylperethylhexanoat. Es können, besonders bei der Suspensionspolymerisation, Schutzkolloide wie Polyethylvinylether zugesetzt werden.

Die K-Werte der Polymerisate A liegen in der Regel zwischen 6 und 200, insbesondere zwischen 8 und 100. Die K-Werte der Copolymerisate wurden nach Fikentscher an 1 gew.-%igen Lösungen in Cyclohexanon und die K-Werte der Homopolymerisate (a) in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 25°C bestimmt.

Die Polymerisate A können nach der Polymerisation in fester Form isoliert und gewünschtenfalls getrocknet und danach mit der Komponente B umgesetzt werden. Die Polymerisate A können aber auch direkt in Lösung mit der Komponente B umgesetzt werden.

Als zur Umsetzung mit den Polymerisaten A geeignete Alkohole der Komponente B sind in erster Linie primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit 1 bis 30 C-Atomen zu nennen. Man kann sowohl gesättigte aliphatische Alkohole als auch ungesättigte Alkohole, wie beispielsweise Oleylalkohol, einsetzen. Vorzugsweise werden primäre oder sekundäre Alkohole verwendet, z.B. Amylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, iso-Nonanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Cyclohexanol, natürlich vorkommende Fettalkohole wie Talgfettalkohol oder Stearylalkohol sowie die technisch durch Oxosynthese leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 9 bis 19 C-Atomen wie z.B. C_{9/10}-Oxoalkohol, C_{13/15}-Oxoalkohol, sowie Ziegleralkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, z.B. C_{12/14}- oder C_{16/18}-Schnitte.

- 15 Die Alkohole der Komponente B können auch oxalkyliert vorliegen, d.h. mit einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid umgesetzt worden sein. Hierbei können im Molekül ein oder zwei verschiedene Alkylenoxid-Blöcke vorhanden sein. Als Alkylen-Baustein für einen derartigen Block kann auch 20 Tetramethylen als Polytetrahydrofuran-Struktur vorliegen.

Weiterhin in Betracht kommen als Alkohole der Komponente B Etheralkohole und Polyetherdiole wie Ethylenglykolmonobutylether, Di- und Triethylenglykolmonobutylether, Polytetrahydrofuran sowie 25 Polyethylenglykole und Polypropylenglykole.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente B bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte Alkohole, bei denen der Rest R⁶ für C₁- bis C₂₂-Alkyl oder 30 C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 35 bezeichnen, eingesetzt.

- Als zur Umsetzung mit den Polymerisaten A geeignete primäre oder 35 sekundäre Amine der Komponente B sind beispielsweise n-Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, n-Tridecylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Di-n-Hexylamin, Dicyclohexylamin, Di-(methylcyclohexyl)amin, Di-(2-ethylhexyl)-amin, Di-(n-octyl)amin, Di-(isotridecyl)amin, Di-Talgfettamin, Di-stearylamin, Diolelylamin, Diethanolamin, Di-n-propanolamin oder Di-iso-propanolamin zu nennen. 40

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente B bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte Amine, bei denen der Rest R⁴ Wasserstoff und der Rest R⁵, 45

C₁₀- bis C₂₂-Alkyl oder C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl bezeichnet, eingesetzt.

Der Umsetzung der Polymerisate A mit den Aminen oder Alkoholen B erfolgt nach bekannten Methoden. Hierbei werden in der Regel Carbonsäureester- bzw. Carbonsäureamid-Funktionen in die Polymerisate A eingebaut. Amine werden zweckmäßigerweise mit den Polymerisaten A in Substanz oder in inerten organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin, welche üblicherweise von der Herstellung der Polymerisate A selbst her-
rühren, unter Normaldruck oder erhöhtem Druck bei ca. 60 bis 130°C umgesetzt. Die Umsetzung der Alkohole mit den Polymerisaten A erfolgt zweckmäßigerweise ebenfalls in Substanz oder bevorzugt in inerten organischen Lösungsmitteln, wie sie oben genannt sind, in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure unter Normaldruck oder erhöhtem Druck bei ca. 100 bis 150°C.

Das Verhältnis der Komponenten A und B bei der Umsetzung wird üblicherweise so gewählt, daß pro Mol des Monomeren a) im Polymerisat A 0,2 bis 1,0 mol Amin oder Alkohol B oder einer Mischung hieraus eingesetzt wird.

Nach erfolgter Umsetzung der Komponenten A und B wird in der Regel eventuell vorhandenes organisches Lösungsmittel entfernt, vorzugsweise durch Destillation, und das Produkt üblicherweise in einer wäßrigen Lösung einer Base, vorzugsweise eines Alkalimetallhydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Ammoniak, dispergiert, um die restlichen Anhydrid-Funktionen der teilveresterten oder teilamidierten Polymerisate teilweise oder vollständig zu hydrolysieren und teilweise oder vollständig zu neutralisieren.

Die so erhältlichen Polymerisatdispersionen eignen sich zur Behandlung von allen üblichen gegerbten Häuten. Die gegerbten Häute werden üblicherweise vor der Behandlung entsäuert. Sie können bereits vor der Behandlung gefärbt worden sein. Eine Färbung kann jedoch auch erst nach der erfindungsgemäß erfolgenden Färbung vorgenommen werden.

Die gegerbten Häute werden mit den wäßrigen Dispersionen zweckmäßigerweise in wäßriger Flotte bei pH-Werten von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 8, und Temperaturen von 20 bis 60°C, vorzugsweise 30 bis 50°C, während eines Zeitraumes von 0,1 bis 5 Stunden, insbesondere 0,5 bis 2 Stunden, behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Umsetzungsprodukt aus A und B beträgt, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder das Naßgewicht der Pelzfelle, 0,1 bis

8

30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge, d.h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelzfelle, beträgt überlicherweise 10 bis 1000 %, vorzugsweise 30 bis 150 %, bei Pelzfellen 50 bis 500 %. Die eingesetzten Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B weisen in der Regel keine zusätzlichen Emulgatoren auf.

Nach der Behandlung mit der beschriebenen wäßrigen Flotte wird der pH-Wert der Behandlungsflotte durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise von organischen Säuren wie Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4, eingestellt.

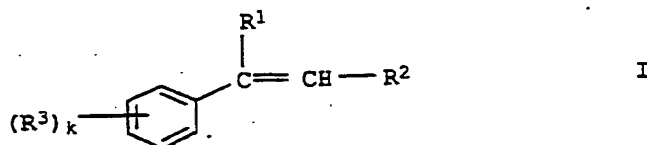
Bei der Mitverwendung von üblichen Nachgerbstoffen beim Veredlungsprozeß des Leders und der Pelzfelle kann die Behandlung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten aus A und B vor oder nach dem Nachgerbschritt erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lederbehandlungsmittel, welche Umsetzungsprodukte von

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_8 -Carbonsäuren,

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C_2 - bis C_6 -Olefine und

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

5 wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

B) Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff
10 steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen
15

enthalten.

20 Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten ist es möglich, sehr weiche Leder ohne Zusatz herkömmlicher Licker herzustellen. Dieser Vorteil spiegelt sich in einfachen und kurzen Applikationsrezepturen wider.

25 Neben einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Reißfestigkeit bewirken diese polymeren Fettungsmittel eine deutliche Steigerung im Echtheitsprofil des Leders. So werden die Lichtecktheit und Wärmevergilbungsresistenz solcher Leder sehr positiv
30 beeinflußt. Neben der praktisch quantitativen Flottenauszehung bewirkt die gute Fixierung im Leder eine große Resistenz gegenüber der Extrahierbarkeit mit Lösungsmittel oder Wasser. Dies führt zu sogenannten waschbaren Ledern, d.h. Ledern, die nach dem Waschen ihre Eigenschaften wie Weichheit, Festigkeit und Ge-
35 schmeidigkeit nicht verlieren, im Gegensatz zu Ledern, die mit konventionellen Lickern gefettet wurden.

Durch geeignete Auswahl unter den speziellen Alkoholen und Aminen der Komponente B in den erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungs-
40 produkten lassen sich die hydrophoben Eigenschaften dieser polymeren Fettungsmittel so variieren, daß dem Leder auch eine gewisse Wasserbeständigkeit verliehen werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungs-
45 produkte besteht darin, daß aus ihnen hergestellte Dispersionen bei der Applikation auf Leder oder Pelzfellen keine zusätzlichen Emulgatoren benötigen. Leder und Pelze, die mit emulgatorhaltigen

10

Produkten behandelt worden sind, müssen in vielen Fällen nach der Behandlung mit diesen Mitteln aufwendigen Prozessen, wie z.B. Nachbehandlung mit mehrwertigen Metallsalzen, unterworfen werden, um die Emulgatoren im Leder oder in den Pelzfellen unwirksam zu machen.

Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die Molmassen der Copolymerisate wurden durch Gelpermationschromatographie bestimmt, wobei als Elutionsmittel Tetrahydrofuran und zur Eichung eng verteilte Fraktionen von Polystyrol eingesetzt wurden. Die K-Werte nach Fickentscher der Copolymerisate und der Hilfsstoffe wurden an 1 gew.-%igen Lösungen in Cyclohexanon bei 25°C bestimmt, bei den Homopolymerisaten der Monomeren (a) wurde Dimethylformamid anstelle von Cyclohexanon als Lösungsmittel eingesetzt.

Herstellung der Polymerisate A

20

Beispiel 1

In einem beheizbaren Reaktor, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Zulaufvorrichtungen, Stickstoffeinlaß und -auslaß versehen war, wurden 1600 g technisches Xylol, 392 g (4,0 mol) Maleinsäureanhydrid und 7 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 2 Stunden wurden 344 g (4,0 mol) Vinylacetat und eine Lösung von 4 g Di-tert.-butylperoxid in 200 g technischem Xylol unter Siedebedingungen 30 gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gerührt, abgekühlt und das als feine Suspension vorliegende Polymerisat abfiltriert und der Filterkuchen bei 80°C im Vakuum getrocknet. Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Copolymerisats betrug 15,9, die Molmasse lag bei 7000.

35

Beispiel 2

In einem Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 1960 g o-Xylol, 441 g (4,5 mol) Maleinsäureanhydrid und 45 g Polyethylvinylether mit 40 einem K-Wert von 50 zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stunden wurden 468 g (4,5 mol) Styrol und eine Lösung von 18,2 g tert.-Butylperbenzoat in 162 g o-Xylol gleichmäßig unter Sieden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden nacherhitzt und dann abgekühlt. Der K-Wert des erhaltenen Polymerisats betrug 14,6, 45 die Molmasse lag bei 5000. Die hellbraune, feine Suspension mit

11

einem Polymerisatgehalt von 29,5 % konnte direkt zu einem Lederfettungsmittel weiterverarbeitet werden.

Beispiel 3

5

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 2, nur wurden hier 264,6 g (2,7 mol) Maleinsäureanhydrid und 655,2 g (6,3 mol) Styrol eingesetzt. Der K-Wert des erhaltenen Polymerisats betrug 16,0, die Molmasse lag bei 9000. Die feine, hellbraune Polymerisatsuspension konnte direkt weiter zu einem Lederfettungsmittel weiterverarbeitet werden.

Beispiel 4

15 In einem Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 1750 g Maleinsäureanhydrid und 1165 g o-Xylol bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 5 Stunden wurde unter Sieden eine Lösung von 262 g tert.-Butylperethylhexanoat in 190 g o-Xylol gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde nacherhitzt und dann das o-Xylol über der Schmelze abdekantiert, die Schmelze auf ein Aluminiumblech aufgebracht und abgekühlt. Das Harz wurde zerkleinert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Polymerisat besaß einen K-Wert von 10, die Molmasse lag bei 1000.

25 Beispiel 5

In einem Druckreaktor mit Aufbauten wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 1210 g o-Xylol, 636 g (6,5 mol) Maleinsäureanhydrid und 6 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 vorgelegt. Der Reaktor wurde dicht verschlossen, dreimal mit je 3 bar Stickstoff abgepreßt und wieder entspannt, evakuiert und auf 120°C erhitzt. Danach wurden innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig 364 g (6,5 mol) Isobuten und eine Lösung von 30 g tert.-Butylperethylhexanoat in 250 g o-Xylol bei 120°C zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 120°C nacherhitzt. Dann wurde der aufgebaute Druck von 3 bar entspannt und der Reaktor abgekühlt. Die viskose, feinkörnige Suspension des Copolymerisats wurde im Vakuum bei 80°C vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Copolymerisat war ein feines Pulver mit einem K-Wert von 25, seine Molmasse lag bei 8000.

40

Herstellung der Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B

Die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten A und Aminen B erfolgte durch Zugabe der in der Tabelle angegebenen Amine zu den in der Tabelle angegebenen Polymerisaten in Xylol bei 120 bis 130°C in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis Amin:Maleinsäureanhydrid (MSA) im Polymerisat. Nach Abdestillie-

12

ren des Xylols nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt mit einem Ultraturax-Rührer in wäßriger Natronlauge in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis NaOH:MSA im Polymerisat dispergiert, so daß eine 20 bis 25%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 5 7 bis 8 resultierte.

Die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten A und Alkoholen B erfolgte durch Reaktion der in der Tabelle angegebenen Alkohole mit den in der Tabelle angegebenen Polymerisaten in 10 Xylol bei 120 bis 130°C in Gegenwart katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure während 3 bis 5 Stunden in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis Alkohol:MSA im Polymerisat. Nach Abdestillieren des Xylols nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt mit einem Ultraturax-Rührer in wäßriger Natronlauge in dem in der Ta-
 15 belle angegebenen Molverhältnis NaOH:MSA im Polymerisat dispergiert, so daß eine 20 bis 25%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 bis 8 resultierte.

Tabelle

20

Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B

| Beisp. Nr. | Poly- meri- sat A aus Bsp.Nr. | Polymeri- sat-Zu- sammen- setzung (mol-%) | Amin/Alkohol B (mol pro Mol MSA) | NaOH (mol pro Mol MSA) |
|---------------|---|---|-------------------------------------|---------------------------------|
| 25 | 6 | 1 | MSA/Vi- nylacetat 50/50 | 0,75 |
| 30 | 7 | 2 | MSA/Sty- rol 50/50 | 0,8 |
| 35 | 8 | 3 | MSA/Sty- rol 30/70 | 0,5 |
| | 9 | 4 | MSA 100 | 0,75 |
| | 10 | 4 | MSA 100 | 0,8 |
| 40 | 11 | 5 | MSA/Iso- buten 50/50 | 0,5 |
| 45 | 12 | 5 | MSA/Iso- buten 50/50 | 0,5 |

13

| | Beisp. Nr. | Poly- meri- sat A aus Bsp.Nr. | Polymeri- sat-Zu- sammen- setzung (mol-%) | Amin/Alkohol B (mol pro Mol MSA) | NaOH (mol pro Mol MSA) |
|----|---------------|---|---|---|---------------------------------|
| 5 | 13 | 1 | MSA/Vi- nylacetat 50/50 | Oleylalkohol 0,4 | 0,5 |
| | 14 | 4 | MSA 100 | $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\text{H}$ 1,0 | 0,5 |
| 10 | 15 | 4 | MSA 100 | $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{15}\text{H}$ 0,5 | 0,5 |
| | 16 | 4 | MSA 100 | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-O-C}_2\text{H}_5\text{-}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{H}$ 1,0 | 0,5 |
| 15 | 17 | 1 | MSA/Vi- nylacetat 50/50 | $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{9,3}\text{H}$ 1,0 | 0,5 |
| | 18 | 2 | MSA/Sty- rol 50/50 | $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5\text{H}$ 1,0 | 0,5 |
| 20 | 19 | 5 | MSA/Iso- buten 50/50 | $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\text{H}$ 1,0 | 0,5 |
| 25 | 20 | 2 | MSA/Sty- rol 50/50 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{22}\text{-}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{H}$ 0,5 | 0,5 |

Anmerkung:

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in Beispiel 14, 15, 17, 18 und 19 bezeichnet Oxybutylen, erhalten durch Umsetzung von Methanol mit Butylenoxid

30 Anwendungsbeispiele

Beispiel 21

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf
 35 einen pH-Wert von 5,0 entsäuert worden war, wurde mit 15 % des
 Produktes aus Beispiel 6, bezogen auf das Falzgewicht, 2 Stunden
 bei 40°C im Gerbfaß gewalkt. Die Gesamtflottenlänge betrug 150 %.
 Das Leder wurde anschließend mit 1 % eines üblichen anionischen
 Anilinfarbstoffes gefärbt. Danach wurde es mit Ameisensäure auf
 40 einen pH-Wert von 3,8 eingestellt. Es wurde abschließend gewa-
 schen, mechanisch ausgereckt und getrocknet. Das erhaltene Leder
 war sehr weich, geschmeidig, gut gefüllt und gleichmäßig gefärbt.

45

14

Beispiel 22

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 % eines üblichen an-
5 ionischen Anilinfarbstoffes gefärbt worden war, wurde mit 20 %
des Produktes aus Beispiel 7, bezogen auf das Falzgewicht,
1,5 Stunden bei 40°C im Gerbfaß gewalkt. Im Anschluß an diese Be-
handlung wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von
3,6 gebracht und wie üblich fertiggestellt. Das so erhaltene Le-
10 der wahr sehr weich und griffig.

Beispiel 23

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf
15 einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 % eines üblichen an-
ionischen Anilinfarbstoffes gefärbt worden war, wurde mit 15 %
des Produktes aus Beispiel 8, bezogen auf das Falzgewicht, 30 Mi-
nuten bei 40°C im Gerbfaß gewalkt und anschließend mit 3 % eines
üblichen synthetischen Gerbstoffes eine Stunde weiterbehandelt.
20 Dann wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6
gebracht und wie üblich fertiggestellt. Das so erhaltene Leder
fühlte sich angenehm weich und griffig an.

Beispiel 24

25

Das Produkt aus Beispiel 9 wurde analog zu der im Beispiel 21 an-
gegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Das so erhaltene Leder zeigte
weiche und runde Griffseigenschaften.

30 Beispiel 25

Das Produkt aus Beispiel 10 wurde analog zu der im Beispiel 23
angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Das so erhaltene Leder
zeichnete sich durch einen runden, weichen Griff aus.

35

Beispiele 26 bis 28

Die Produkte aus den Beispielen 11 bis 13 wurden analog zu der im
Beispiel 22 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse
40 waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

Beispiele 29 bis 33

Die Produkte aus den Beispielen 14 bis 18 wurden analog zu der im
45 Beispiel 21 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse
waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

15

Beispiele 34 und 35

Die Produkte aus den Beispielen 19 und 20 wurden analog zu der in Beispiel 23 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse 5 waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Umsetzungsprodukten von

5

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

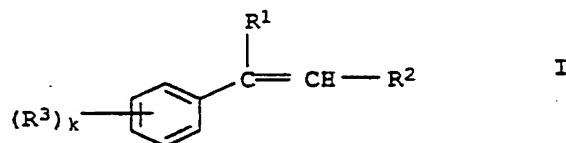
10

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

15

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I

20



in der R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

25

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_8 -Carbonsäuren,

30

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C_2 - bis C_6 -Olefine und

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren,

35

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

40

B) Aminen der allgemeinen Formel $\text{R}^4\text{R}^5\text{NH}$, in der R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl und R^5 C_6 - bis C_{30} -Alkyl, C_6 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{R}^6\text{-O-(C}_m\text{H}_{2m}\text{O)}_p\text{-(C}_n\text{H}_{2n}\text{O)}_q\text{-H}$, in der R^6 für C_1 - bis C_{30} -Alkyl, C_2 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder für den Fall $p+q > 0$ für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl

45

17

von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

5

2. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Homopolymerisat aus einem monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

10

3. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus

- 15 (a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(b) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten I

20

eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

4. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus

25

(a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(c) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren

30

eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

- 35 5. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus

(a) 50 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

40

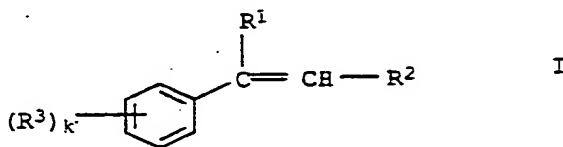
(d) 1 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine

eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

45

18

6. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei deren Herstellung als Monomer (a) für das Polymerisat A Maleinsäureanhydrid eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.
7. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei deren Herstellung als Komponente B Amine eingesetzt wurden, bei denen der Rest R^4 Wasserstoff und der Rest R^5 C_{10} - bis C_{22} -Alkyl oder C_{10} - bis C_{22} -Alkenyl bezeichnet, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.
8. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei deren Herstellung als Komponente B Alkohole eingesetzt wurden, bei denen der Rest R^6 für C_1 - bis C_{22} -Alkyl oder C_{10} - bis C_{22} -Alkenyl steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 35 bezeichnen, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.
9. Verfahren zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Umsetzungsprodukte gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 verwendet.
10. Lederbehandlungsmittel, enthaltend Umsetzungsprodukte von
- A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- (a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,
- (b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

- (c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_8 -Carbonsäuren,

19

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

B) Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C14C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | DE, A, 2629748 (ZSCHIMMER & SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN) 15 December 1977 see claim 1 | 1,5 |
| A | US, A, 2452536 (KIRK, J. S.) 2 November 1948 see claims 1,2,4 | 1,3 |
| A | EP, A, 0418661 (BASF) 27 March 1991 see claims 1,4 | 1,4,7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 1993 (17.05.93)

Date of mailing of the international search report

9 June 1993 (09.06.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer:

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300354
SA 70015

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

17/05/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE-A-2629748 | 15-12-77 | None | |
| US-A-2452536 | | None | |
| EP-A-0418661 | 27-03-91 | DE-A- 3931039 | 28-03-91 |
| | | AU-B- 628646 | 17-09-92 |
| | | AU-A- 6252790 | 21-03-91 |
| | | CA-A- 2024759 | 17-03-91 |
| | | JP-A- 3207800 | 11-09-91 |
| | | US-A- 5124181 | 23-06-92 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00354

| | | |
|--|--|--|
| I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C14C9/00 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Kl. 5 | C14C | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ | | |
| Art. ^o | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| A | DE,A,2 629 748 (ZSCHIMMER & SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN) 15. Dezember 1977 siehe Anspruch 1 | 1,5 |
| A | US,A,2 452 536 (KIRK, J. S.) 2. November 1948 siehe Ansprüche 1,2,4 | 1,3 |
| A | EP,A,0 418 661 (BASF) 27. März 1991 siehe Ansprüche 1,4 | 1,4,7 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17. MAI 1993</div> | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">09. 06. 93</div> |
| Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div> | | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; font-weight: bold;">BEYSS E.</div> |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300354
SA 70015

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17/05/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE-A-2629748 | 15-12-77 | Keine | |
| US-A-2452536 | | Keine | |
| EP-A-0418661 | 27-03-91 | DE-A- 3931039 | 28-03-91 |
| | | AU-B- 628646 | 17-09-92 |
| | | AU-A- 6252790 | 21-03-91 |
| | | CA-A- 2024759 | 17-03-91 |
| | | JP-A- 3207800 | 11-09-91 |
| | | US-A- 5124181 | 23-06-92 |

EPO FORM P0673

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82